

FR 00/1711

4



REC'D 23 AUG 2000	
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 JUIN 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES 22 JUIN 1999 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9907914 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 INPI PARIS DATE DE DÉPÔT 22 JUIN 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Marc BOILLOT ELF EXPLORATION PRODUCTION DÉPARTEMENT PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE TOUR ELF 92078 PARIS LA DEFENSE									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°		n° du pouvoir permanent 01351 références du correspondant DPI 6902 MB téléphone 01 47 44 21 60 date									
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non											
Titre de l'invention (200 caractères maximum) PROCÉDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERES RETICULEES ET/OU FONCTIONNALISEES A TRES FAIBLE SUSCEPTIBILITE THERMIQUE ET APPLICATION DES COMPOSITIONS OBTENUES A LA REALISATION DE REVETEMENTS											
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination ELF ANTAR FRANCE		Forme juridique SOCIETE ANONYME									
Nationalité (s) FRANCAISE Adresse (s) complète (s) TOUR ELF - 2 PLACE DE LA COUPOLE LA DEFENSE 6 - 92078 COURBEVOIE		Pays FRANCE									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) Marc BOILLOT Ingénieur en Propriété Industrielle		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI									



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9907914

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

DPI 6902 MB

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERE RETICULEES ET/OU
FONCTIONNALISEES A TRES FAIBLE SUSCEPTIBILITE THERMIQUE ET APPLICATION
DES COMPOSITIONS OBTENUES A LA REALISATION DE REVETEMENTS

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Marc BOILLLOT

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Jean Pascal PLANCHE
GRAVETAN
38540 SAINT JUST CHALEYSSIN

Patrick TURELLO
Bâtiment D "Le Grillon"
69340 FRANCHEVILLE

Pierre CHAVEROT
2, Place des Abricotiers
42730 SAINT-MARTIN LA PLAINE

Patrice VEGNY
6, Impasse des Bleuets
69360 TERNAY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Courbevoie, le 22 Juin 1999

Marc BOILLLOT
Ingénieur en Propriété Industrielle

PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSITIONS BITUME/POLYMERE
RETICULEES ET/OU FONCTIONNALISEES A TRES FAIBLE
SUSCEPTIBILITE THERMIQUE ET APPLICATION DES COMPOSITIONS
OBTENUES A LA REALISATION DE REVETEMENTS

5

L'invention a trait à un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées à très faible susceptibilité thermique. Elle concerne encore l'application de ces compositions à la réalisation de revêtements et, en particulier, de revêtements superficiels routiers, d'enrobés ou encore de revêtements d'étanchéité.

Il est connu d'utiliser des compositions bitumineuses comme revêtements de surfaces diverses et en particulier comme enduits superficiels routiers à condition que ces compositions possèdent un certain nombre de qualités mécaniques essentielles.

Ces qualités mécaniques sont appréciées, en pratique, en déterminant, par des essais normalisés, une série de caractéristiques mécaniques, dont les plus utilisées sont les suivantes :

- point de ramollissement, exprimé en °C et déterminé par l'essai Bille et Anneau défini par la norme NF T 66008,
- point de fragilité ou point de Fraass, exprimé en °C et déterminé selon la norme IP 80/53,
- pénétrabilité, exprimée en 1/10 de mm et déterminée selon la norme NF T 66004,
- caractéristiques rhéologiques en traction déterminées selon la norme NF T 46002 et comportant les grandeurs :
 - . contrainte au seuil σ_s en MPa,
 - . allongement au seuil ϵ_s en %,
 - . contrainte à la rupture σ_r en MPa,
 - . allongement à la rupture ϵ_r en %.

On peut également obtenir une indication de la susceptibilité thermique des compositions bitumineuses à partir d'une corrélation entre la pénétrabilité (en abrégé pen) et le point de ramollissement (en abrégé TBA) desdites compositions, connue sous le nom d'indice de PFEIFFER (en abrégé IP).

Cet indice se calcule par la relation :

$$IP = \frac{20 - 500 A}{1 + 50 A}$$

dans laquelle A est la pente de la droite représentée par l'équation :

$$A = \frac{\log_{10} 800 - \log_{10} \text{pen}}{\text{TBA} - 25}$$

La susceptibilité thermique de la composition bitumineuse est d'autant plus faible que la valeur de l'indice de PFEIFFER est plus grande ou, ce qui revient au même, que la valeur de la grandeur A est plus faible. Pour les bitumes de distillation, l'indice de PFEIFFER prend des valeurs négatives.

En général, les bitumes conventionnels ne présentent pas simultanément l'ensemble des qualités requises et l'on sait depuis longtemps que l'addition de polymères variés à ces bitumes conventionnels permet de modifier favorablement les propriétés mécaniques de ces derniers et de former des compositions bitume/polymère ayant des qualités mécaniques améliorées par rapport à celles des bitumes seuls.

Les polymères susceptibles d'être ajoutés aux bitumes sont le plus souvent des élastomères tels que polyisoprène, caoutchouc butyle, polybutène, polyisobutène, copolymères éthylène/acétate de vinyle, polyméthacrylates, polychloroprène, copolymères éthylène/propylène, terpolymères éthylène/propylène/diène (EPDM), polynorbornène ou encore copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué.

Parmi les polymères ajoutés aux bitumes, les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué et notamment de styrène et de butadiène sont particulièrement efficaces car ils se dissolvent très
5 facilement dans les bitumes et leur confèrent d'excellentes propriétés mécaniques et dynamiques et notamment de très bonnes propriétés de viscoélasticité.

On sait encore que la stabilité des compositions bitume/polymère pour lesquelles le polymère ajouté au bitume
10 est un élastomère, notamment copolymère de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène, peut être améliorée par des réactions, réalisées in situ, de couplage chimique du polymère au bitume, au moyen d'un agent de couplage donneur de soufre (FR-A-2376188, FR-A-2429241, FR-A-2528439 et EP-A-
15 360656), ou de fonctionnalisation du polymère au moyen d'un agent de fonctionnalisation du type acide ou ester carboxylique à groupements thiols ou disulfures (WO-A-9714754) ou du type polyester d'acide thiolcarboxylique (WO-A-9847967).

20 On a maintenant trouvé que l'on pouvait encore améliorer certaines caractéristiques mécaniques et rhéologiques, notamment consistance et propriétés mécaniques en traction, et réduire la susceptibilité thermique des compositions bitume/polymère, dites compositions
25 bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées, obtenues par réaction de couplage chimique du polymère au bitume et/ou de fonctionnalisation du polymère, lorsque le bitume utilisé pour la préparation de la composition bitume /polymère réticulée et/ou fonctionnalisée renfermait une quantité
30 appropriée de bitume oxydé.

L'invention a donc trait à un procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées à très faible susceptibilité thermique, dans lequel, en opérant à des températures comprises entre 100°C
35 et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation, on forme une masse homogène représentant la

composition bitume/polymère et constituée d'une matrice bitumineuse dans laquelle est dispersé uniformément un élastomère réticulé et/ou fonctionnalisé, formé à partir d'un élastomère précurseur utilisé en quantité comprise entre 0,5% et 30% et plus particulièrement entre 1,5% et 20% du poids de la matrice bitumineuse, ledit procédé se caractérisant en ce que l'on constitue la matrice bitumineuse en associant, en poids, x% d'un bitume non oxydé, ayant une pénétrabilité comprise entre 20 et 900, et y% d'un bitume oxydé, ayant une pénétrabilité comprise entre 10 et 90, lesdites pénétrabilités étant déterminées selon la norme NF T 66004 et exprimées en 1/10 de mm, les valeurs de x et y étant telles que $20 \leq x \leq 95$ et $5 \leq y \leq 80$ avec $x+y=100$.

Avantageusement, les pourcentages pondéraux x% de bitume non oxydé et y% de bitume oxydé, associés pour former la matrice bitumineuse de la composition bitume/polymère, sont tels que $35 \leq x \leq 85$ et $15 \leq y \leq 65$ avec $x+y=100$.

Le bitume non oxydé, qui est utilisé pour former une partie de la matrice bitumineuse, consiste en un bitume unique ou en un mélange de bitumes avantageusement pris parmi les bitumes de distillation directe, les bitumes de distillation sous pression réduite, les résidus de désasphaltage au propane ou au pentane et les résidus de viscoréduction. Tout spécialement, le bitume non oxydé est un bitume ou mélange de bitumes pris parmi les bitumes de distillation directe.

Le bitume oxydé, auquel on fait appel pour former l'autre partie de la matrice bitumineuse, consiste en un bitume oxydé unique ou en un mélange de bitumes oxydés pris avantageusement parmi les bitumes soufflés et les bitumes semi-soufflés.

Avantageusement, la pénétrabilité du bitume non oxydé entrant dans la composition de la matrice bitumineuse, est comprise entre 35 et 500 et tout spécialement entre 160 et 330. Quant à la pénétrabilité du bitume oxydé, associé au

bitume non oxydé pour former ladite matrice, elle est plus particulièrement comprise entre 20 et 60.

Selon une forme de réalisation préférée, le bitume oxydé utilisé dans la constitution de la matrice bitumineuse
5 possède un point de ramollissement bille et anneau, défini selon la norme NF T 66008, allant de 60°C à 120°C.

L'élastomère réticulé et/ou fonctionnalisé, qui est présent dans la composition bitume/polymère produite par le procédé selon l'invention, est formé par réticulation et/ou
10 fonctionnalisation d'un élastomère précurseur, qui peut être tel que polyisoprène, polynorbornène, polybutadiène, caoutchouc butyle, terpolymère éthylène/propylène/diène (EPDM). Avantageusement, l'élastomère précurseur consiste en au moins un copolymère choisi parmi les copolymères
15 statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué tel que butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé ou isoprène carboxylé. Plus particulièrement, l'élastomère précurseur consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés linéaires ou étoilés, avec ou
20 sans charnière statistique, de styrène et de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé. Les copolymères précurseurs de styrène et de diène conjugué, et en particulier chacun des
25 copolymères précités, possèdent avantageusement une teneur en styrène allant de 5% à 50% en poids. Ces copolymères de styrène et de diène conjugué, et notamment les copolymères mentionnés ci-dessus, présentent, avant réticulation et/ou fonctionnalisation, des masses moléculaires moyennes en poids
30 comprises, par exemple, entre 10 000 daltons et 600 000 daltons et de préférence entre 30 000 daltons et 400 000 daltons. De préférence, les copolymères précurseurs de styrène et de diène conjugué sont choisis parmi les copolymères di- ou triséquencés de styrène et de butadiène,
35 de styrène et d'isoprène, de styrène et de butadiène

carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé, qui ont des masses moléculaires moyennes en poids et des teneurs pondérales en styrène situées dans les intervalles définis précédemment.

5 L'élastomère réticulé et/ou fonctionnalisé présent dans la composition bitume/polymère préparée par le procédé selon l'invention, en particulier l'un ou l'autre des
 - - - - - élastomères réticulés et/ou fonctionnalisés produits par - - -
 réticulation et/ou fonctionnalisation des élastomères
 10 précurseurs précités, peut résulter, par exemple, de la réticulation au soufre de l'élastomère précurseur et/ou d'une fonctionnalisation dudit élastomère précurseur.

Selon une première forme de mise en oeuvre, le procédé de préparation des compositions bitume/polymère
 15 réticulées et/ou fonctionnalisées consiste à mettre en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 5 minutes, le bitume non oxydé et le bitume oxydé choisis pour constituer la
 20 matrice bitumineuse, avec, comptés en poids de ladite matrice, 0,5% à 30% et de préférence 1,5% à 20% d'un élastomère précurseur, à savoir élastomère non réticulé et non fonctionnalisé, et 0,01% à 6%, plus particulièrement 0,05% à 3%, d'un agent de réticulation et/ou d'un agent de
 25 fonctionnalisation.

De préférence, dans cette première forme de mise en oeuvre, on met tout d'abord en contact l'élastomère précurseur avec les bitumes non oxydé et oxydé, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de
 30 préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée allant de 5 minutes à 8 heures, notamment de 30 minutes à 6 heures, pour former un mélange homogène, puis on incorpore audit mélange l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation, en quantité appropriée choisie dans
 35 les intervalles définis plus haut pour ladite quantité, et on maintient le tout sous agitation à des températures comprises

entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère précurseur avec les bitumes non oxydé et oxydé formant la matrice bitumineuse, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 10 minutes à 180 minutes, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée.

Selon une deuxième forme de mise en oeuvre, le procédé de préparation des compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées consiste, dans une première étape, à préparer un concentré par mise en contact, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 5 minutes, de 50% à 100% du bitume non oxydé entrant dans la composition de la matrice bitumineuse, avec, comptés en poids de ladite matrice, 5% à 30% de l'élastomère précurseur et 0,01% à 6%, plus particulièrement 0,05% à 3%, d'un agent de réticulation et/ou d'un agent de fonctionnalisation, pour former un produit de réaction bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé, puis, dans une deuxième étape, à diluer le produit de réaction bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé issu de la première étape, en lui incorporant le bitume oxydé et la fraction éventuellement restante de bitume non oxydé, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation, pour former la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée.

De préférence, on met en oeuvre la première étape de cette deuxième forme de mise en oeuvre, en mettant tout d'abord en contact l'élastomère précurseur avec le bitume non oxydé, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée allant de 5 minutes à 8 heures, notamment de 30 minutes à 6 heures, pour former un mélange homogène, puis en incorporant audit mélange l'agent de réticulation

et/ou l'agent de fonctionnalisation, en quantité appropriée choisie dans les intervalles définis plus haut pour ladite quantité, et en maintenant le tout sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence
5 entre 130°C et 200°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère précurseur avec le bitume non oxydé, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, plus
particulièrement de 10 minutes à 180 minutes, pour former le
produit de réaction bitume/polymère réticulé et/ou
10 fonctionnalisé.

L'agent de réticulation, utilisé dans les formes de mise en oeuvre précitées pour former l'élastomère réticulé au sein de la matrice bitumineuse à partir de l'élastomère précurseur, peut être notamment un agent réticulation du type
15 donneur de soufre ou un agent de réticulation du type composé peroxydé générant des radicaux libres aux températures comprises entre 100°C et 230°C.

L'agent de réticulation donneur de soufre peut consister en un produit choisi dans le groupe formé par le
20 soufre élémentaire, les polysulfures d'hydrocarbyle, les accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre, les mélanges de tels produits entre eux ou/et avec des accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre. En particulier, l'agent de réticulation donneur de soufre peut
25 être choisi parmi les produits M, qui renferment, en poids, de 0% à 100% d'une composante CA consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation donneurs de soufre et de 100% à 0% d'une composante CB consistant en un ou plusieurs agents de vulcanisation choisis parmi le soufre
30 élémentaire et les polysulfures d'hydrocarbyle, et les produits N, qui renferment une composante CC consistant en un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre et un produit M dans un rapport pondéral de la composante CC au produit M allant de 0,01 à 1 et de
35 préférence de 0,05 à 0,5.

Le soufre élémentaire susceptible d'être utilisé pour constituer, en partie ou en totalité, l'agent de réticulation est avantageusement du soufre en fleur et de préférence du soufre cristallisé sous la forme orthorhombique et connu sous
5 le nom de soufre alpha.

Les polysulfures d'hydrocarbyle susceptibles d'être employés pour former une partie ou la totalité de l'agent de réticulation peuvent être choisis parmi les différents
----- polysulfures d'hydrocarbyle qui sont définis dans la citation
10 FR-A-2528439 et qui incluent, à titre préféré, les polysulfures de formule $R_{11}-(S)_p-R_{11}$, dans laquelle R_{11} désigne un radical alkyle en C_6 à C_{16} , par exemple hexyle, octyle, dodécyle, tertiododécyle, hexadécyle, nonyle, décyle, et -
(S)_p- représente un groupement divalent formé par un
15 enchaînement de p atomes de soufre, p étant un nombre entier allant de 2 à 5.

Lorsque l'agent de réticulation renferme un accélérateur de vulcanisation donneur de soufre, ce dernier peut être choisi, en particulier, parmi les polysulfures de
20 thiurame, les disulfures d'alkylphénols et les disulfures tels que disulfure de morpholine et N,N'-disulfure de caprolactame, qui sont mentionnés dans les citations EP-A-0360656 et EP-A-0409683.

De même, les accélérateurs de vulcanisation non
25 donneurs de soufre utilisables pour former la composante CC des agents de réticulation de type produit N peuvent être des composés soufrés choisis notamment parmi les composés tels que le mercaptobenzothiazole et ses dérivés, notamment benzothiazole thiolates métalliques et surtout
30 benzothiazolesulfénamides, les dithiocarbamates métalliques et les monosulfures de thiurame, qui sont définis dans les citations EP-A-0360656 et EP-A-0409683.

D'autres accélérateurs de vulcanisation non donneurs de soufre, qui n'appartiennent pas aux familles définies plus
35 haut, peuvent être également utilisés pour former la composante CC. De tels accélérateurs de vulcanisation peuvent

être tels que diphényl-1,3 guanidine, diorthotolylguanidine et oxyde de zinc, ce dernier composé étant utilisé éventuellement en présence d'acide gras.

De par sa composition, comme indiqué plus haut, l'agent de réticulation donneur de soufre peut être du type monocomposante ou du type multicomposante, l'agent de réticulation du type multicomposante pouvant être formé préalablement à son utilisation ou encore produit in situ dans le milieu dans lequel il doit être présent. L'agent de réticulation du type multicomposante préformé ou du type monocomposante ou les composantes de l'agent de réticulation du type multicomposante formé in situ peuvent être mis en oeuvre tels quels, par exemple à l'état fondu, ou bien en mélange, par exemple en solution ou en suspension, avec un diluant, par exemple un composé hydrocarboné.

Le composé peroxydé, générateur de radicaux libres aux températures comprises entre 100°C et 230°C, que l'on peut utiliser comme agent de réticulation, pour produire l'élastomère réticulé au sein de la matrice bitumineuse, peut être choisi, notamment, parmi les peroxydes de dihydrocarbyle comme, par exemple, le peroxyde de ditertiobutyle et le peroxyde de dicumyle.

L'agent de fonctionnalisation que l'on utilise pour produire l'élastomère fonctionnalisé, de préférence au sein de la matrice bitumineuse, par le biais d'une réaction avec l'élastomère précurseur, peut consister en un produit choisi parmi les acides ou esters carboxyliques à groupements thiols ou disulfures, et notamment parmi ceux desdits acides ou esters carboxyliques qui sont proposés dans ce but dans la citation WO-A-9714754, ou parmi les polyesters, modifiés ou non, d'acides thiolcarboxyliques, et notamment parmi ceux desdits polyesters qui sont proposés dans ce but dans la citation WO-A-9847967.

Pour plus de détails sur la mise en oeuvre des agents de réticulation ou des agents de fonctionnalisation, pour la production de l'élastomère réticulé ou fonctionnalisé au sein de la matrice bitumineuse, on peut se référer, notamment, aux citations FR-A-2528439, EP-A-0360656 et EP-A-0409683, pour ce

qui concerne l'agent de réticulation, et aux citations WO-A-9714754 et WO-A-9847967, pour ce qui concerne l'agent de fonctionnalisation, le contenu de ces citations étant incorporé à la présente description par référence.

5 Outre l'élastomère réticulé et/ou fonctionnalisé, la composition bitume /polymère réticulée et/ou fonctionnalisée selon l'invention peut encore renfermer un ou plusieurs polymères additionnels différents dudit élastomère réticulé

 et/ou fonctionnalisé, le ou lesdits polymères additionnels
 10 étant en particulier des polymères oléfiniques tels que polyéthylène, polypropylène, polybutène, polyisobutène, copolymères éthylène/acétate de vinyle, copolymères éthylène/propylène, copolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle, des polymères oléfiniques
 15 fonctionnalisés à groupements époxy ou COOH tels que copolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate de glycidyle, terpolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle/acrylate ou méthacrylate de glycidyle et notamment terpolymères éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de
 20 glycidyle et terpolymères éthylène/acrylate ou méthacrylate d'alkyle/anhydride maléique et notamment terpolymères éthylène/acrylate de butyle/anhydride maléique.

La quantité du ou des polymères additionnels dans la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée
 25 peut être comprise entre 0,3% et 20% et de préférence entre 0,5% et 10% du poids global de bitume de ladite composition.

Le ou les polymères additionnels éventuels sont incorporés avantageusement à la matrice bitumineuse lors de l'incorporation de l'élastomère précurseur à ladite matrice,
 30 avant mise en oeuvre de la réticulation ou de la fonctionnalisation.

Au cours de sa constitution, la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée peut être encore additionnée de 1% à 40% et plus particulièrement de 2%
 35 à 30%, en poids du bitume, d'un agent fluxant, qui peut consister, notamment, en une huile hydrocarbonée présentant un intervalle de distillation à pression atmosphérique, déterminé selon la norme ASTM D 86-67, compris entre 100°C et

600°C et situé plus spécialement entre 150°C et 350°C. Cette huile hydrocarbonée, qui peut être notamment une coupe pétrolière de caractère aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphthéno-aromatique, une coupe pétrolière de caractère naphthéno-paraffinique, une coupe pétrolière de caractère paraffinique, une huile de houille ou encore une huile d'origine végétale, est suffisamment "lourde" pour limiter l'évaporation au moment de son addition au bitume et en même temps suffisamment "légère" pour être éliminée au maximum après répandage de la composition bitume/polymère la contenant, de manière à retrouver les mêmes propriétés mécaniques qu'aurait présentées, après répandage à chaud, la composition bitume/polymère préparée sans utiliser d'agent fluxant. L'agent fluxant peut être ajouté au milieu que l'on forme à partir du bitume, de l'élastomère précurseur et, le cas échéant, du ou des polymères additionnels éventuels et de l'agent de réticulation et/ou de l'agent de fonctionnalisation, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu, la quantité d'agent fluxant étant choisie, dans les intervalles définis plus haut, pour être compatible avec l'usage final désiré sur le chantier.

Au cours de sa formation, le produit de réaction constituant la composition bitume/polymère fonctionnalisée, peut être avantageusement additionné, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 130°C et 200°C, d'un ou plusieurs additifs susceptibles de réagir avec les groupements fonctionnels, par exemple groupements acides ou esters carboxyliques portés par l'élastomère fonctionnalisé et éventuellement par le bitume de la composition bitume/polymère fonctionnalisée, pour activer ou renforcer la liaison entre les chaînes macromoléculaires dudit élastomère fonctionnalisé ou/et entre lesdites chaînes macromoléculaires et le bitume et ainsi renforcer les caractéristiques physicomécaniques de la composition bitume/polymère fonctionnalisée. Ces additifs réactifs peuvent être en particulier des amines, notamment polyamines, primaires ou secondaires, des alcools, notamment polyols, des

aminoalcools, des époxydes, des acides, notamment polyacides, ou encore des composés métalliques. Des exemples de tels additifs appropriés sont donnés, notamment, dans les citations WO-A-9714754 et WO-A9847967.

5 La quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs précités, que l'on incorpore au milieu réactionnel donnant naissance aux compositions bitume/polymère fonctionnalisées, peut aller de 0,01% à 10% et plus
particulièrement de 0,05% à 5% du poids de bitume présent
10 dans ledit milieu réactionnel.

On peut encore incorporer au milieu générant les compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées, à un moment quelconque de la constitution dudit milieu, des additifs conventionnellement utilisés dans
15 les compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées tels que des promoteurs d'adhésion de la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée aux surfaces minérales ou encore des charges comme le talc, le noir de carbone, les pneus usagés réduits en poudrette.

20 Dans une forme de mise en oeuvre de la production de la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée utilisant une huile hydrocarbonée telle que définie plus haut, à titre d'agent fluxant, l'élastomère précurseur, le ou les polymères additionnels éventuels et, si
25 désiré, l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation sont incorporés au bitume sous la forme d'une solution mère de ces produits dans l'huile hydrocarbonée constituant l'agent fluxant.

La solution mère est préparée par mise en contact des
30 ingrédients la composant, à savoir huile hydrocarbonée servant de solvant, élastomère précurseur et, si présents, polymère(s) additionnel(s) et agent de réticulation et/ou agent de fonctionnalisation, sous agitation, à des températures comprises entre 10°C et 170°C et plus
35 particulièrement entre 40°C et 120°C, pendant une durée suffisante, par exemple comprise entre 10 minutes et 2 heures, pour obtenir une dissolution complète des ingrédients

polymériques et de l'agent de réticulation et/ou de l'agent de fonctionnalisation dans l'huile hydrocarbonée.

Les concentrations respectives de l'élastomère précurseur et, si présents, du (des) polymère(s) additionnel(s) et de l'agent de réticulation et/ou de l'agent de fonctionnalisation, dans la solution mère, peuvent varier assez largement en fonction, notamment, de la nature de l'huile hydrocarbonée utilisée pour dissoudre lesdits ingrédients polymères et l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation. Avantageusement, la solution mère renferme une quantité d'élastomère précurseur représentant entre 5% et 40% et plus particulièrement entre 10% et 30% du poids de l'huile hydrocarbonée. Lorsqu'il est présent dans la solution mère, l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation, est utilisé en quantité comprise, notamment, entre 0,05% et 15% et plus particulièrement entre 0,1% et 8% du poids de l'huile hydrocarbonée.

Pour préparer les compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées ou les concentrés bitume/polymère réticulés et/ou fonctionnalisés en faisant appel à la technique de la solution mère, on mélange la solution mère renfermant l'élastomère précurseur et, si utilisés, le ou les polymères additionnels et l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation, avec le bitume en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 130°C et 200°C, et sous agitation, ceci étant réalisé, par exemple, en incorporant la solution mère au bitume maintenu sous agitation aux températures entre 100°C et 230°C et plus particulièrement entre 130°C et 200°C, puis on maintient le mélange résultant sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, plus particulièrement entre 130°C et 200°C, par exemple aux températures utilisées pour réaliser le mélange de la solution mère avec le bitume, pendant une durée au moins égale à 5 minutes, et généralement allant de 10 minutes à 2 heures, pour former un produit constituant la composition

bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée ou le concentré bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé.

La quantité de solution mère mélangée au bitume est choisie pour fournir les quantités désirées, par rapport au
5 bitume, d'élastomère précurseur, de polymère(s) additionnel(s) et d'agent de réticulation et/ou d'agent de fonctionnalisation, lesdites quantités étant situées dans les
- - - - - fourchettes définies précédemment. - - - - -

Immédiatement après son obtention, la composition
10 bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée, produite par le procédé selon l'invention, peut être soumise à un traitement au moyen d'un adjuvant acide, par exemple constitué d'au moins un acide choisi parmi l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, les acides
15 polyphosphoriques, les acides sulfoniques et les acides phosphoniques, comme décrit dans les citations WO-A-9528446 et WO-A-9714753.

Les compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées produites selon l'invention sont utilisables
20 comme liants bitumineux, directement ou après mise en émulsion aqueuse, pour la réalisation de revêtements et en particulier de revêtements routiers, notamment du type enduit superficiel, pour la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore pour la réalisation de
25 revêtements d'étanchéité.

L'invention est illustrée par les exemples suivants donnés à titre non limitatif.

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont exprimés en poids sauf indication contraire.

30 En outre, les caractéristiques rhéologiques et mécaniques des bitumes ou des compositions bitume/polymère auxquelles on fait référence dans lesdits exemples, à savoir pénétrabilité, point de ramollissement Bille et Anneau et indice de PFEIFFER (IP), sont celles définies précédemment.

EXEMPLES 1 A 9 :

On préparait des compositions témoins bitume/polymère réticulées (exemples 1 à 3), ainsi que des compositions bitume/polymère réticulées selon l'invention (exemples 4 à 7), pour en évaluer et comparer les caractéristiques physicomécaniques.

On opérait dans les conditions suivantes :

Exemple 1 (témoin) :

Dans un réacteur maintenu à 180 °C et sous agitation, on introduisait 964 parties d'un bitume de distillation directe ayant une pénétrabilité, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, égale à 55 et 35 parties d'un copolymère diséquencé de styrène et de butadiène ayant une masse moléculaire en poids égale à 125 000 Daltons et renfermant, en poids, 25% de styrène et 75% de butadiène. Le contenu du réacteur était ensuite maintenu à 180°C sous agitation pendant une durée égale à 2 heures pour former une masse homogène. A ladite masse, on ajoutait alors 1 partie de soufre à titre d'agent de réticulation et maintenait le milieu réactionnel ainsi formé à 180°C, sous agitation, pendant 2 heures pour produire une composition bitume/polymère réticulée témoin.

Exemple 2 (témoin) :

On préparait une composition bitume/polymère réticulée en opérant comme décrit dans l'exemple 1, avec toutefois utilisation de 948 parties du bitume, de 50 parties du copolymère diséquencé de styrène et de butadiène et de 2 parties de soufre.

Exemple 3 (témoin) :

On préparait un concentré bitume/polymère réticulé en opérant comme suit.

Dans un réacteur maintenu à 180°C et sous agitation, on incorporait 15 parties d'un acide résinique, renfermant 50% de matière active, à 863 parties d'un bitume de distillation directe ayant une pénétrabilité, déterminée selon les modalités de la norme NF T 66004, égale à 190 et

maintenait le mélange obtenu à ladite température pendant 20 minutes.

En opérant toujours à la température de 180°C, on incorporait ensuite, sous agitation, au mélange de bitume et d'acide résinique, 120 parties d'un copolymère diséquencé de styrène et de butadiène identique à celui utilisé dans l'exemple 1. Le contenu du réacteur était ensuite maintenu à 180°C, sous agitation, pendant une durée égale à 2 heures pour produire une masse homogène. A ladite masse, on ajoutait alors 2 parties de soufre, à titre d'agent de réticulation, et maintenait le milieu réactionnel ainsi formé à 180°C, sous agitation, pendant 2 heures pour produire un concentré bitume/polymère réticulé témoin. Ledit concentré présentait une pénétrabilité égale à 96, un point de ramollissement bille et anneau de 84 °C et un indice de Pfeiffer égal à 6,85.

On diluait ensuite ledit concentré par un bitume de distillation directe ayant une pénétrabilité de 27 et un point de ramollissement bille et anneau (TBA) égal à 58,5°C, en mélangeant pendant 20 minutes, à 180°C et sous agitation, 30 parties du concentré et 70 parties du bitume de distillation directe, pour obtenir une composition bitume/polymère réticulée diluée renfermant 3,6% de copolymère séquencé réticulé.

Exemple 4 (selon l'invention) :

On préparait une composition bitume/polymère réticulée en opérant comme décrit dans l'exemple 1, avec toutefois remplacement du bitume utilisé par un mélange de 420 parties d'un bitume de distillation directe, ayant une pénétrabilité dans l'intervalle 180-220, et de 544 parties d'un bitume oxydé de type semi-soufflé, ayant une pénétrabilité dans l'intervalle 20-30 et un point de ramollissement bille et anneau (TBA) dans l'intervalle 75-85°C.

Exemple 5 (selon l'invention) :

On préparait une composition bitume/polymère réticulée en opérant comme décrit dans l'exemple 1, avec toutefois remplacement du bitume utilisé par un mélange de
 5 617 parties d'un bitume de distillation directe, ayant une pénétrabilité dans l'intervalle 180-220, et de 347 parties d'un bitume oxydé de type semi-soufflé, ayant une
 - - - - - pénétrabilité égale à 40 et un point de ramollissement bille - - - - -
 et anneau (TBA) égal à 100 °C.

10 Exemple 6 (selon l'invention) :

On préparait une composition bitume/polymère réticulée, jouant le rôle de concentré, en opérant comme décrit dans l'exemple 1, avec toutefois remplacement du bitume par 923 parties d'un bitume de distillation directe
 15 ayant une pénétrabilité dans l'intervalle 180-220 et utilisation de 75 parties du copolymère diséquence de styrène et de butadiène et de 2 parties de soufre.

On diluait ensuite le concentré obtenu par un bitume oxydé de type semi-soufflé ayant une pénétrabilité dans
 20 l'intervalle 20-30 et un point de ramollissement bille et anneau (TBA) dans l'intervalle 75-85°C. Pour ce faire, on mélangeait ledit concentré pendant 20 minutes, à 180°C et sous agitation, avec 952 parties du bitume oxydé, pour obtenir une composition bitume/polymère réticulée diluée
 25 renfermant 4% de copolymère séquencé réticulé.

Exemple 7 (selon l'invention) :

On préparait un concentré bitume/polymère réticulé, en opérant comme décrit dans l'exemple 3. Ledit concentré présentait une pénétrabilité égale à 96, un point de
 30 ramollissement bille et anneau (TBA) de 84°C et un indice de Pfeiffer égal à 6,85.

On diluait ensuite le concentré obtenu par un mélange de bitumes formé de 75% d'un bitume de distillation directe, ayant une pénétrabilité égale à 27 et un point de
 35 ramollissement bille et anneau (TBA) égal à 58,5°C, et de 25% d'un bitume oxydé de type soufflé, ayant une pénétrabilité

égale à 40 et un point de ramollissement bille et anneau (TBA) égal à 101°C. La dilution était réalisée en mélangeant 30 parties dudit concentré avec 70 parties du mélange de bitumes pendant 20 minutes, à 180°C et sous agitation, la
5 composition bitume/polymère réticulée diluée obtenue renfermant 3,7% de copolymère séquencé réticulé.

Pour chacune des compositions préparées comme indiqué
----- dans les exemples 1 à 7, on a déterminé les caractéristiques -----
suivantes :

- 10 - pénétrabilité à 25°C (Pen.),
 - point de ramollissement bille et anneau (TBA),
 - indice de PFEIFFER (IP).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

- 15 Les teneurs des compositions en copolymère sont exprimées en pourcentages pondéraux de la quantité globale de bitume.

20

25

30

35

Tableau

Exemples	1	2	3	4	5	6	7
copolymère dans la composition finale (% du bitume global)	3,6	5,3	3,75	3,6	3,6	4	3,75
bitume oxydé dans la composition finale (% du bitume global)	0	0	0	56,5	36	50,8	18,4
Pen (1/10 mm)	46	46	35	45	30	58	48
TBA (°C)	61	68	60,5	69,2	80	69,4	63
IP	1,0	2,3	0,29	2,4	3,1	3,1	1,5

5 Au vu des caractéristiques rassemblées dans le
tableau, il apparaît que :

10 - le remplacement d'une partie du bitume non oxydé
par du bitume oxydé dans les compositions bitume/polymère
réticulées se traduit par une amélioration des propriétés
physiques desdites compositions et notamment par une
augmentation du point de ramollissement bille et anneau (TBA)
et de l'indice de Pfeiffer, que le bitume oxydé soit présent
lors de la préparation des compositions bitume/polymère
réticulées (comparer les résultats de l'exemple témoin 1 aux

résultats des exemples 4 et 5 selon l'invention) ou qu'il soit seulement utilisé lors de la dilution de concentrés bitume/polymère réticulés (comparer les résultats de l'exemple témoin 3 aux résultats de l'exemple 7 selon l'invention), pour produire les compositions bitume/polymère réticulées ;

- le remplacement d'une partie du bitume non oxydé par du bitume oxydé dans les compositions bitume/polymère réticulées permet, à caractéristiques comparables de pénétrabilité, de point de ramollissement bille et anneau (TBA) et d'indice de Pfeiffer, de réduire la teneur en polymère réticulé de la composition (comparer les résultats de l'exemple témoin 2 aux résultats de l'exemple 4 selon l'invention).

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de préparation de compositions bitume/polymère réticulées et/ou fonctionnalisées à très faible susceptibilité thermique, dans lequel, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C et sous agitation, on forme une masse homogène représentant la composition bitume/polymère et constituée d'une matrice bitumineuse dans laquelle est dispersé uniformément un élastomère réticulé et/ou fonctionnalisé, formé à partir d'un élastomère précurseur utilisé en quantité comprise entre 0,5% et 30% du poids de la matrice bitumineuse, ledit procédé se caractérisant en ce que l'on constitue la matrice bitumineuse en associant, en poids, x% d'un bitume non oxydé, ayant une pénétrabilité comprise entre 20 et 900, et y% d'un bitume oxydé, ayant une pénétrabilité comprise entre 10 et 90, lesdites pénétrabilités étant déterminées selon la norme NF T 66004 et exprimées en 1/10 de mm, les valeurs de x et y étant telles que $20 \leq x \leq 95$ et $5 \leq y \leq 80$ avec $x+y=100$.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pourcentages pondéraux x% de bitume non oxydé et y% de bitume oxydé, associés pour former la matrice bitumineuse de la composition bitume/polymère, sont tels que $35 \leq x \leq 85$ et $15 \leq y \leq 65$ avec $x+y=100$.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la quantité d'élastomère précurseur représente 1,5% à 20% du poids de la matrice bitumineuse.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bitume non oxydé, entrant dans la constitution de la matrice bitumineuse, consiste en un bitume unique ou en un mélange de bitumes pris parmi les bitumes de distillation directe, les bitumes de distillation sous pression réduite, les résidus de désasphaltage au propane ou au pentane et les résidus de viscoréduction.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le bitume non oxydé est un bitume ou mélange de bitumes pris parmi les bitumes de distillation directe.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le bitume oxydé, associé au bitume non oxydé pour constituer la matrice bitumineuse, consiste en un bitume oxydé unique ou en un mélange de bitumes oxydés pris
5 parmi les bitumes soufflés et les bitumes semi-soufflés.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la pénétrabilité du bitume non oxydé,
- - - - - utilisé dans la constitution de la matrice bitumineuse, est - - - - -
comprise entre 35 et 500 et tout spécialement entre 160 et
10 330.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la pénétrabilité du bitume oxydé, utilisé dans la constitution de la matrice bitumineuse, est comprise entre 20 et 60.

15 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le bitume oxydé, associé au bitume non oxydé pour constituer la matrice bitumineuse, possède un point de ramollissement bille et anneau, défini selon la norme NF T 66008, allant de 60°C à 120°C.

20 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'élastomère précurseur consiste en au moins un copolymère choisi parmi les copolymères statistiques ou séquencés de styrène et d'un diène conjugué, notamment butadiène, isoprène, chloroprène, butadiène carboxylé ou
25 isoprène carboxylé.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'élastomère précurseur consiste en un ou plusieurs copolymères choisis parmi les copolymères séquencés linéaires ou étoilés, avec ou sans charnière statistique, de styrène et
30 de butadiène, de styrène et d'isoprène, de styrène et de chloroprène, de styrène et de butadiène carboxylé ou encore de styrène et d'isoprène carboxylé.

12 - Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que les copolymères de styrène et de diène
35 conjugué possèdent une teneur en styrène allant de 5% à 50% en poids.

13 - Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que les copolymères de styrène et de diène conjugué présentent, avant réticulation et/ou fonctionnalisation, des masses moléculaires moyennes en poids comprises entre 10 000 daltons et 600 000 daltons et de préférence entre 30 000 daltons et 400 000 daltons.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, ~~caractérisé en ce qu'il consiste à mettre en contact, en~~ opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 5 minutes, le bitume non oxydé et le bitume oxydé choisis pour constituer la matrice bitumineuse, avec, comptés en poids de ladite matrice, 0,5% à 30% et de préférence 1,5% à 20% de l'élastomère précurseur et 0,01% à 6%, plus particulièrement 0,05% à 3%, d'un agent de réticulation et/ou d'un agent de fonctionnalisation.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'on met en contact l'élastomère précurseur avec les bitumes non oxydé et oxydé, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée allant de 5 minutes à 8 heures, notamment de 30 minutes à 6 heures, pour former un mélange homogène, puis on incorpore audit mélange l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation et on maintient le tout sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère précurseur avec les bitumes non oxydé et oxydé utilisés pour constituer la matrice bitumineuse, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 10 minutes à 180 minutes, pour former un produit de réaction constituant la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il consiste, dans une première étape, à préparer un concentré par mise en contact, en opérant à des

températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée d'au moins 5 minutes, de 50% à 100% du bitume non oxydé, à utiliser pour constituer la matrice bitumineuse, avec,

5 comptés en poids de ladite matrice, 5% à 30% de l'élastomère précurseur et 0,01% à 6%, plus particulièrement 0,05% à 3%, d'un agent de réticulation et/ou d'un agent de

----- fonctionnalisation, - pour - former - un - produit - de - réaction -----

bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé constituant

10 ledit concentré, puis, dans une deuxième étape, à diluer le produit de réaction bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé issu de la première étape, en lui incorporant le bitume oxydé et la fraction éventuellement restante de

15 entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation, pour former la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée.

17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on réalise la première étape, en mettant en contact

20 l'élastomère précurseur avec le bitume non oxydé, en opérant à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et sous agitation pendant une durée allant de 5 minutes à 8 heures, notamment de 30 minutes à 6 heures, pour former un mélange homogène, puis en

25 incorporant audit mélange l'agent de réticulation et/ou l'agent de fonctionnalisation et en maintenant le tout sous agitation à des températures comprises entre 100°C et 230°C, de préférence entre 130°C et 200°C, et identiques ou non aux températures de mélange de l'élastomère précurseur avec le

30 bitume non oxydé, pendant une durée allant de 5 minutes à 5 heures, plus particulièrement de 10 minutes à 180 minutes, pour former le produit de réaction bitume/polymère réticulé et/ou fonctionnalisé.

18 - Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'on forme un élastomère fonctionnalisé

35 au sein de la matrice bitumineuse, en utilisant un agent de

fonctionnalisation, notamment un agent de fonctionnalisation pris parmi les acides ou esters carboxyliques à groupements thiols ou disulfures ou parmi les polyesters d'acides thiolcarboxyliques.

5 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce que l'élastomère est fonctionnalisé et en ce que l'on incorpore à la composition bitume/polymère
-----fonctionnalisée, au cours de sa préparation, un ou plusieurs -----
additifs réactifs susceptibles de réagir avec les groupements
10 fonctionnels de l'élastomère, la quantité de l'additif réactif ou des additifs réactifs allant de 0,01% à 10% et plus particulièrement de 0,05% à 5% du poids de bitume présent dans la composition.

20 20 - Procédé selon l'une des revendications 14 à 17, caractérisé en ce que l'on forme un élastomère réticulé au sein de la matrice bitumineuse, en utilisant un agent de réticulation, notamment un agent de réticulation du type agent de réticulation donneur de soufre ou du type composé peroxydé générant des radicaux libres aux températures
20 comprises entre 100°C et 230°C.

25 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'on incorpore à la composition bitume/polymère réticulée et/ou fonctionnalisée, au cours de sa préparation, un ou plusieurs polymères additionnels
25 différents de l'élastomère précurseur, en quantité globale comprise entre 0,3% et 20% et de préférence entre 0,5% et 10% du poids du bitume desdites compositions.

30 22 - Application des compositions obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, comme liants bitumineux utilisables, directement ou après mise en émulsion aqueuse, pour la réalisation de revêtements et en particulier de revêtements routiers, notamment du type enduit superficiel, pour la production d'enrobés mis en place à chaud ou à froid, ou encore pour la réalisation de
35 revêtements d'étanchéité.